

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-292957

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
H01B 1/12

(21)Application number : 10-104366

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 15.04.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI MOTOKAZU
FUKUI TETSURO
AOTO HIROSHI

(54) PRODUCTION OF ELECTROCONDUCTIVE FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce electroconductive fine particles good in electroconductivity and having the electroconductivity stabilized against environmental variation and various particle diameters by carrying out an oxidative polymerization of a specific electroconductive monomer in the presence of a specified compound.

SOLUTION: The electroconductive fine particles are obtained by carrying out an oxidative polymerization of (A) an electroconductive monomer represented by formula I (R3 and R4 are each H, a halogen, OH, nitro, cyano, an alkyl, an alkoxy, an aryl or the like; X is NH, S or O) (e.g. pyrrole) in the presence of (B) a compound represented by formula II (R1 and R2 are each H, a halogen, OH, nitro, cyano, an alkyl, an alkoxy, an aryl or the like or a substituent group substituted with any thereof and having ≥ 100 molecular weight) in an amount of preferably 10-500 pts.wt., more preferably 20-400 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A. An inorganic salt, a metal compound, or the like, are effective as an oxidizing agent used and the amount thereof used is preferably 0.5-10 mol based on 1 mol of the component A.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292957

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 61/12

C 0 8 G 61/12

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

E

F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-104366

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月15日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小林 本和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 福井 哲朗

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 青砥 寛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

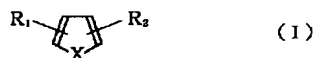
(54) 【発明の名称】 導電性微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性が良好で、かつ環境変動に対して導電性が安定している各種粒径の導電性微粒子の製造方法を提供するものである。

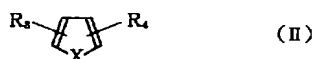
【解決手段】

【化1】



(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基またはそれらのいずれかで置換された分子量100以上の置換基を表わす。XはNH基、イオウ原子または酸素原子を表わす。) で表わされる化合物の存在下で、

【化2】



(式中、R₃、R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アル

コキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基を表わす。XはNH基、イオウ原子または酸素原子を表わす。) で表わされる導電性モノマーを酸化重合することを特徴とする。

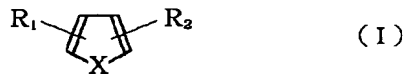
【特許請求の範囲】

【請求項1】

*【化1】

*

一般式(I)

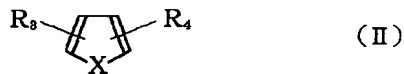


(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基または※10

※はそれらのいずれかで置換された分子量100以上の置換基を表す。 X はNH基、イオウ原子または酸素原子を表す。)で表わされる化合物の存在下で、

【化2】

一般式(II)



(式中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基を表す。 X はNH基、イオウ原子または酸素原子を表す。)で表わされる導電性モノマーを酸化重合すること

て含まれた導電性を有する黒色粉末状のポリピロールが得られることが知られている(Synthetic Metals, 20(1987)365~371)。しかしこの生成物は、数10~100 μ m程度の粉末であって、ポリピロール粒子の凝集体である。このため成形加工が困難であり、生成物の密度も小さく、電気特性が不十分であった。特開平3-730号公報には、両性高分子、カチオン性高分子、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の存在下でピロールの重合を行い、ポリピロール系水分散体を製造する方法が開示されている。この方法で得られるポリピロール粒子にはイオン性物質、界面活性剤等が混入するため、製造後の使用時における環境変動で導電率が変化し安定性に問題があった。特開昭63-193926号公報には、ポリビニルアルコールの水溶液を分散剤として用いその中でピロールを重合する方法が開示されている。この方法では使用時の成形体中にポリビニルアルコールが残るため、導電率が低くなり、環境変動に応じて導電率が変化する等の問題点があった。また特開平7-118370号公報には、アミド結合含有ポリマーの水溶液中でピロールを重合することにより、平均粒径が0.2~10 μ mであり且つ粒度分布が狭いポリピロール粒子が得られる旨の記載がある。しかしこの方法で得られるポリピロール粒子の導電率は低く、低抵抗の導電性材料として用いるには不都合であった。またLangmuir, 1995, 11, 4222~4224には、チオフェン含有ポリマーを安定化剤として用いたポリピロールコロイド粒子の合成方法が記載されている。この方法では粒径が均一に揃った粒子が生成できるが、安定化剤合成の困難さ及び粒径制御が難しいという問題点があった。

【0004】また、他の方法としては、電気化学的に酸化重合(電解重合)する方法が知られている。この方法では、陽極上にポリピロールがフィルム状で生成するため、電極の大きさに生成物の大きさが規制され、しかも、高価な設備を用いる必要からコスト高であるなどと

を特徴とする導電性微粒子の製造方法。
【請求項2】 一般式(I)中の R_1 、 R_2 の一方が水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基の中で分子量100以下であり、他方が、
【化3】 $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}$ 、 $n=5\sim100000$ の整数

(R は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基を表す。)であり、 X がイオウ原子で表わされるチオフェン誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の導電性微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機導電性微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】導電性ポリマーとして、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリピロールなどが知られている。これらの導電性ポリマーは、粉状、粒状、塊状、フィルム状で得られ、用途に応じてそのまま、または成形して帯電防止材料、電磁波遮蔽材料、各種電子素子への応用が検討されている。これら導電性ポリマーの中、ポリピロールは、空気中での安定性が優れており、取り扱いが容易であるという特徴があり、研究が進められている。

【0003】例えば、ピロールを水中にて塩化第二鉄を触媒にして重合すると、塩素アニオンがドーパントとし

いう不都合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、導電性が良好で、かつ環境変動に対して導電性が安定している各種粒径の導電性微粒子の製造方法を提供するものである。*

一般式 (I)



(I)

(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基またはそれらのいずれかで置換された分子量100以上の置換

一般式 (II)



(II)

(式中、R₃、R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基を表わす。XはNH基、イオウ原子または酸素原子を表わす。) で表わされる導電性モノマーを酸化重合すること

【0009】

【発明の実施の形態】所望の導電性微粒子を製造するのに使用する化合物は、一般式 (I)

【0010】

【化6】



(I)

(R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基またはそれらのいずれかで置換された分子量100以上の置換基を表わす。XはNH基、イオウ原子または酸素原子を表わす。) で表わされる。詳しくはR₁、R₂は水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ナフトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、フェニルブチルアミノ基またはこれらのいずれかで置換された分子量100以上の置換

*【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

【0007】

【化4】

10※換基を表わす。XはNH基、イオウ原子または酸素原子を表わす。) で表わされる化合物の存在下で、

【0008】

【化5】

基を表わす。

20 【0011】更に好ましくは、R₁、R₂の一方が水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基の中で分子量100以下であり、他方が、

【0012】

【化7】-CH₂O-(CH₂CH₂O)_n-R₃、 n=5~100000の整数

が好ましい。ここでR₃は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基を表わす。またXはイオウ原子、すなわちチオフェン誘導体が好ましい。

【0013】上記式中、nが5未満では得られる導電性微粒子の粒度分布がブロードまたは塊状となり、またnが100000を超えると溶媒への溶解性が悪くなり好ましくない。反応における溶媒、温度などにも影響されるが、概ねnが10000以下であれば得られる導電性微粒子の平均粒径は200nm以下となり、またnが10000~50000の間であれば得られる導電性微粒子の平均粒径は100nm~500nmとなり、nが大きくなるに連れて得られる導電性微粒子の粒径も大きくなる。好ましくはnが50~100000である。

【0014】これら化合物(I)の使用量は導電性モノマー(II)100重量部に対し、10~500重量部、好ましくは20~400重量部である。10重量部より少ないと粒径制御の効果が小さく、500重量部より多くても特に有利な効果が見られず、コスト的に不利である。

50 【0015】本発明で使用する導電性モノマー類として

は、一般式(ⅠⅠ)

[0016]

[化8]



(Ⅱ)

(式中、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、複素環基またはアリールアミノ基を表わす。XはNH基、イオウ原子又は酸素原子を表わす。)で表わされる。詳しくは R_3 、 R_4 は水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ナフトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、フェニルブチルアミノ基

を表わす。
[0017]本発明では、一般式(ⅠⅠ)のXがNH基、すなわちピロール誘導体の場合が好ましい。具体的には、ピロール、3-メチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3-エチルピロール、3,4-ジエチルピロール、3-*n*-プロピルピロール、3-*iso*-プロピルピロール、3-*n*-ブチルピロール、3-メトキシピロール、3-エトキシピロール、3-*n*-プロポキシピロール、3-*n*-ブトキシピロール、3-フェニルピロール、3-トリルピロール、3-ナフチルピロール、3-フェノキシピロール、3-メチルフェノキシピロール、3-ナフトキシピロール、3-アミノピロール、3-ジメチルアミノピロール、3-ジエチルアミノピロール、3-ジフェニルアミノピロール、3-メチルフェニルアミノピロール、3-フェニルナフチノアミノピロール等やこれらの混合物が挙げられる。このうちピロールが特に好ましい。

[0018]本発明において使用する酸化剤としては、無機酸、金属化合物などが有効であり、硫酸、塩酸、硝酸、クロロスルホン酸などが無機酸の具体例として挙げられる。金属化合物としては、ルイス酸として知られる化合物が好ましく用いられ、アルミニウム、錫、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガ、鉄、銅、モリブデン、タングステン、ルテニウム、パラジウム、白金などの金属の塩化物、無機および有機の硫酸塩およびスルホン酸塩、硝酸塩、アセチルアセテート化合物などが具体例として挙げられる。

[0019]また、二酸化マンガ、二酸化鉛などの酸化物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などのパーオキシ酸；沃素、臭素などのハロゲン；ベ

ンゾキノ、ジアゾニウム塩などの有機化合物も使用可能である。

[0020]またこれらの酸化剤は、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルナフタリンスルホン酸などの有機酸と組み合わせて使用することができる。これらの酸化剤は2種以上混合して用いることも可能である。このうち金属化合物が好ましく、特に第二鉄塩が好ましい。酸化剤の使用量は、上記導電性モノマー1モルに対し0.5~10モル、好ましくは1~5モルである。

[0021]本発明ではさらに分散剤などを重合反応時に用いても構わない。好ましい分散剤としては特に限定されないが、具体的にはポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリカプロラクタム、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、セルロース類、マレイン酸樹脂、ジエン系重合体、アクリル系重合体、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリメチルメタクリレート、不飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の高分子樹脂または各種界面活性剤等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これら分散剤の使用量は導電性モノマー100重量部に対し1~500重量部、好ましくは2~400重量部である。1重量部未満では分散効果が小さく、500重量部より多くても特に有利な効果が見られず、コスト的に不利である。

[0022]反応に用いる導電性モノマーの濃度は、通常、溶媒に対して0.2~15重量%、好ましくは0.5~10重量%である。

[0023]反応は、通常、一般式(Ⅰ)で表わされる化合物、一般式(ⅠⅠ)で表わされるモノマー、酸化剤を溶媒中で混合することにより行われる。具体的には以下の2通りが挙げられる。

1. 酸化剤と化合物(Ⅰ)を共存させてからモノマー(ⅠⅠ)を作用させる。
2. モノマー(ⅠⅠ)と化合物(Ⅰ)を共存させてから酸化剤を作用させる。

[0024]反応に用いる溶媒は、任意の溶媒、例えば水、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、ジクロルメタンなどの一般の有機溶媒を使用することができる。好ましくは水、または水と水に可溶な溶媒との混合溶媒である。反応温度は-30℃~70℃、好ましくは-10℃~50℃である。反応時間は、反応温度と関連するが、通常、0.5~200時間、好ましくは1~100時間である。

[0025]反応生成物は、暗褐色~黒色の溶媒分散液となる。本発明の導電性高分子分散液は、透析、限外ろ過、ろ過、遠心分離などにより精製して用いても良い。さらに固形微粒子の導電性高分子材料として用いる場合

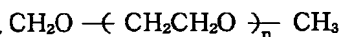
は、精製した分散液を乾燥すれば良い。

【0026】本発明の導電性高分子系分散液は、公知の方法例えば、ディップコート、ローラーコート、バーコート、スピンコート、カーテンコートなどにより塗工して用いても良いし、各種樹脂にバインダーなどと共に含浸して用いても良い。本発明の導電性高分子材料は、導電性の粉体としてそのまま、または樹脂に混合して使用することができる。

【0027】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0028】＜実施例1＞300mlのフラスコに精製水70mlとメタノール30mlを入れ、下記構造のチオフェン誘導体0.5g及び第二塩化鉄六水和物10gを添加し溶解させた。



(n = 8~9の混合物)

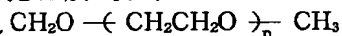
【0033】次に攪拌しながらピロール1gを添加し、そのまま24時間攪拌（反応温度20℃）した。

【0034】＜実施例3＞実施例2においてチオフェン誘導体のnを8~9から12~13に変更した以外は、すべて同じ条件にして反応させた。

【0035】＜実施例4＞実施例2においてピロールを3-メチルピロールに変更した以外は、すべて同じにして反応させた。

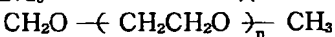
【0036】＜実施例5＞実施例2においてチオフェン誘導体のnを約23000~46000（分子量として100万~200万）のものを1.0g用いた以外は、すべて同じにして反応させた。

【0037】＜実施例6＞実施例2においてチオフェン※



(n = 8~9の混合物)

【0041】＜実施例9＞実施例2においてチオフェン誘導体下記構造のフラン誘導体1.2gに変更した以外は、すべて同じにして反応させた。



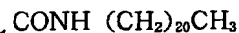
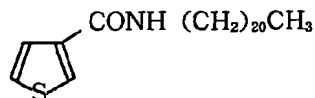
(n = 9~12の混合物)

【0043】＜実施例10＞300mlのフラスコにアセトニトリル100mlを入れ、実施例6のチオフェン誘導体0.6g及び塩化第二鉄六水和物10g、分散剤としてポリビニルピロリドン0.5gを添加し溶解させた。次に攪拌しながらチオフェン1gを添加し、そのまま24時間攪拌（反応温度25℃）した。

【0044】＜実施例11＞300mlのフラスコにア

*【0029】

【化9】



【0030】次に攪拌しながらピロール1gを添加し、そのまま24時間攪拌（反応温度10℃）した。

【0031】＜実施例2＞300mlのフラスコに精製水100mlを入れ、下記構造のチオフェン誘導体0.4g及び第二塩化鉄六水和物10gを添加し溶解させた。

【0032】

【化10】

*

20※誘導体のnを約46000~69000（分子量として200万~300万）のものを1.0g用いた以外は、すべて同じにして反応させた。

【0038】＜実施例7＞実施例2においてチオフェン誘導体のnを約69000~92000（分子量として300万~400万）のものを1.0g用いた以外は、すべて同じにして反応させた。

【0039】＜実施例8＞実施例2においてチオフェン誘導体下記構造のピロール誘導体1.0gに変更した以外は、すべて同じにして反応させた。

【0040】

【化11】

★【0042】

【化12】

セトニトリル100mlを入れ、実施例8のピロール誘導体0.5g及び塩化第二鉄六水和物10gを添加し溶解させた。次に攪拌しながらチオフェン1gを添加し、そのまま24時間攪拌（反応温度25℃）した。

【0045】＜比較例1＞実施例1においてチオフェン誘導体を用いずに他はすべて同じにして反応させた。

【0046】＜比較例2＞実施例4においてチオフェン

誘導体の代わりにPEO-3（住友精化（株）製ポリエチレンオキサイド 分子量60万～110万）を用いた以外は、すべて同じにして反応させた。

【0047】＜比較例3＞実施例4においてチオフェン誘導体の代わりにGL-03（日本合成化学（株）製ポリビニルアルコール 重合度300）を用いた以外は、すべて同じにして反応させた。

【0048】（評価）得られた各種粒子分散液を遠心分離により沈降させ、上澄み液を除去することによる洗浄を3回繰り返した。さらに30℃で真空乾燥し黒色の微粉末を得た。この微粉末を電子顕微鏡で観察し平均粒径＊

＊を測定した。

【0049】さらにこの微粉末を乳鉢で充分細かく粉碎した後、約0.1gを直径1cmの成形器に入れ、1000kgの圧力で加圧しディスク状ベレットを作製した。このベレットを4探針の抵抗率計：ロレスタSP（三菱化学（株）製）で体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定した。また体積抵抗率を測定した後のベレットを32.5℃、80%の環境下に30日間放置後に同様に体積抵抗率を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

	粒径 (nm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	放置後の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例1	70	0.28	0.30
実施例2	100	0.26	0.32
実施例3	110	0.34	0.52
実施例4	100	0.51	0.71
実施例5	450～500	0.45	0.67
実施例6	700～770	0.15	0.29
実施例7	1150～1250	0.22	0.36
実施例8	130	0.52	0.60
実施例9	120	1.11	1.25
実施例10	800～1000	0.52	0.66
実施例11	800～900	0.88	0.95
比較例1	塊状	15.8	45.3
比較例2	300～600	0.34	0.48
比較例3	780～900	0.64	12.4

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、導電性が良好でかつ環境変動に対して導電性が安定している導電性微粒子重合

体を得ることができる。また粒径も制御できるため、用いる電子素子などのアプリケーションに応じた粒子が簡単に調製できる。